

Helsinki 9.11.2000

101059985

E T U O I K E U S T O D I S T U S
P R I O R I T Y D O C U M E N T

REC'D 24 NOV 2000

WIPO PCT



Hakija
Applicant

Laitinen-Vellonen, Sakari
Jyväskylän mlk

Patentihakemus nro
Patent application no

19992158

Tekniskräft

06.10.1999

Kansainvälinen luokka
International class

G01N

Keksinnön nimittys
Title of invention

"Menetelmä ja laitteisto nesteiden analysoimiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä, patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

Markketa Tehikoski

Markketa Tehikoski
Apulaistarkastaja

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 300,- mk
Fee 300,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

A1

MENETELMÄ JA LAITTEISTO NESTEEN ANALYSOIMISEKSI

Keksinnön kohteena on menetelmä ja laitteisto nesteen analysoimiseksi, jossa vakiotilaan saatettu neste johdetaan eri aineista olevien polarografisten elektrodiparien läpi kunkin parin muodostuessa työelektrodista ja vastaelektrodista, joiden antaman informaation perusteella tunnistetaan tutkittava neste vertaamalla mittaustulosta ennakko tunnittujen tunnittujen näytteiden mittaustuloksiin.

10

Patenttijulkaisuissa US 5,393,399 ja EP 692711 on esitetty tarkoituksenmukaiset antureet, joita ei kuitenkaan käytetä. Suomalaisessa patentihakemukseessa 892351 on esitetty lisäksi eräs kertakäyttöinen sähkökemiallinen anturi, joka on tarkoitettu lääketieteelliseen käyttöön. Yleisesti tunnittujen antureiden käyttöalue on kapea siten, että ne pystyvät mittamaan vain harvoja ennalta määärättyjä aineita ja niiden pitoisuksia nesteessä.

20

Tämän keksinnön tarkoituksena on aikaansaada uudenlainen menetelmä ja mittauslaitteisto, jolla on mahdollista analysoida neste, jossa on jokin tai joitain aineita huomattavan suuresta ennalta määärätystä joukosta. Keksinnön mukaisen menetelmän tunnusmerkilliset piirteet on esitetty oheisessa patenttivaatimukseissa ja vastaavan laitteiston tunnusmerkilliset piirteet on esitetty patenttivaatimukseessa 5. Yleensä menetelmä edellyttää näytteen vakointia ja usean elektrodiparin käyttöä, jotta tuloksiin saadaan riittävä resoluutio. Elektrodiparien muodostamat potentiostaatit ja yleensä myös pH-anturi muodostavat näytteestä tulosavaruuden. Riittävän moniulotteisessa tulosavaruudessa kullakin aineella on löydettävissä muista erottuva tunnistevektori. Edullisimmin polarografiset mittaukset suoritetaan monitunnistinkennossa, jossa elektrodiparit on järjestetty sääteittäisesti tulokanavan suhteen, johon on sijoitettu yhteen referenssielektrodi. Tämän avulla mittaukset eivät häiritse toisiaan ja kussakin mittauksessa nesteellä on samat ominaisuudet.

Seuraavassa keksintöä kuvataan viittaamalla oheisiin kuviin, jotka esittävät erästä keksinnön mukaista menetelmää ja siinä käytettyä anturia sekä ohjelmaa.

5 Kuva 1 esittää mitattavan nesteen virtauskaaviota.
Kuva 2 esittää monitunnistinanturin poikkileikkausta.
Kuva 3 esittää kuvan 2 anturin elektrodikantta.
Kuva 4 esittää kuvan 2 anturin kanavaosaa.
Kuva 5 esittää ohjelman lohkokaaviota pelkistettynä.

10

10 Seuraavassa kuvataan mitattavan nesteen muodostavaa läpivirtauskaavia. Se on line-anturin, jolla tunnistetaan tarkkailtavaan nesteeseen liuenneita aineita ja niiden pitoisuusmuutoksia. Aineiden tunnistus perustuu työelektrodeilla tapahtuviin polarografisiin ja sähkökemiallisin ilmiöihin sekä tietokoneen avulla toteutettuun keinoälyyn, joka hyödyntää ennakkoon määriteltyä tietokantaa.

20 Kuvan 1 mukaisesti mittauksen nestevirtauspiiriin kuuluu teflonsuodin 11, lämpötila-anturi 12, lämmitysvastus 13, toinen lämpötila-anturi 14, pH:n mittausanturi 15, anturiyksikkö 16, virtausmittari 17 ja näytepumppu 18. Lämpötila-anturit 12 ja 14 sekä lämmitysvastus muodostavat PID-säätimen kanssa lämpötilan 25 vakicintielimet joka on erityisen oleellinen. Samoin pH:n mittaus on myös tärkeä varmistus mittauksen vakavoinmiseksi tai se voidaan liittää omaksi vektoriksi tulosvaruuteen.

30 Ensimmäisenä näytteenottolinjassa oleva muutaman kymmenen mikronin teflonsuodattimen 11 avulla poistetaan suurimmat kiintoaineet näytteestä. Suodattimen molemmin puolille liitetään vastavirtauhuhtela varten suodattimen huuhteluvesilinjat (ei-esitetty). Suodattimena käytetään lääketeollisuudessa käytettäväää suodatinta. pH-mittarina 15 on kaupallinen differentiaalianturi, joka kytketään läpivirtausastialla näytelinjaan.

35

Varsinainen aineiden tunnistusanturi 16 koostuu edullisemmin kuudesta tai useammasta mittauskennosta, jotka sijaitsevat säteittäin referenssielektrordin ympärillä. Periaatteessa ne

voidaan asentaa myös peräkkäin virtauskanavaan. Mittauskenno 16 on esitetty jäljempänä kuvien 2 - 4 viitaten. Näytteenottolinjan 10 viimeisinä komponentteina ovat virtausanturi 17 ja näyttepumppu 18. Virtausanturi voidaan toteuttaa venturiputkella.

5

Mittaustapahtumassa analysoitava neste johdetaan pumpulla suodattimeen 11, lämmitysmodulin 12, 13, 14 ja pH-mittarin 15 kautta mittauskennoon 16. Ennen nesteen analysointia neste lämmitetään lämmityselementissä 12, 13, 14 vakiolämpötilaan ja säädetään virtausnopeus optimialueelle, jolloin saadaan mittaus ennen näytteen varsinaista analysointia.

15 Mittauskennossa 16 olevat työelektrodit 27, 27' viritetään herkksi tutkittaville aineille syöttämällä virtaa differentiaalivahvistimilla vastaelektronin 28, 28' ja liuoksen kautta työelektrodeihin 27, 27', kunnes saavutetaan tavoitepotentiaalit työelektrodienv 27, 27' ja referenssielektronin 26 välillä. Virran suuruus määräytyy tavoitepotentiaalista, liuoksen ominaisuudesta ja työelektrodienv materiaalista. Tavoitepotentiaalit määritellään mittalaitteella ajetuista polarisaatiokäyristä.

25 Laitteen mittauksen perustasoksi määritetään re mittauskennet virtasignaalitasot, jotka saadaan puhtaalla nesteellä esimerkiksi vedellä. Perustasoa päivitetään ajoittain laitteen muistiin, jos sen muutosnopeus ja suuruus eivät ole ennalta määritellyjä tasojaa suuremmat. Lisättäessä esim. ruokasuolaa puhtaan veteen, virtasignaalitasot muuttuvat suhteessa perustasoon ja toisiinsa verrattuna. Näistä saaduista mittaussignaaleiden suhteellisista muutoksista määritellään lisätty aine ja sen määrä.

35 Aineiden tunnistus tapahtuu muodostamalla virtamittaustuloksista moniulotteisessa avaruudessa oleva suuntavektori, jota vertataan laitteen muistissa oleviin laitteelle opetettuihin vektoriin. Jos saatu vektori on tarpeeksi lähellä kirjastossa olevaa vektoria, niin tämä tunnistetaan opetetuksi aineeksi.

Itseisarvoltaan suurimman tai suurimpien mittausvektorien voimakkuudesta määritellään konsentraatio.

Vektorikirjasto muodostetaan altistamalla laitetta halutuilla aineilla ja taliettamalla näistä saadut suuntavektorit laitteen muistiin. Näistä anturisignaaleista muodostettuja suuntavektoriteita "aineen tunnistinjälkiä" voi olla laitteen muistissa useita satoja. Laite muodostetaan edullisesti modulaariseksi, jolloin laitteisto on helposti muokattavissa erilaisiin soveltuksiin. Mittausanturi on yksi kompakti paketti, joka sisältää mittauskennon ja paloamiseen varten sähköinen ja

Varsinainen tiedonkäsittely, tunnistus ja suuntavektorikirjaston ylläpito tapahtuu erillisellä kaupallisella ja nopealla, tehokkaalla mikroprosessorikortilla, esim. PC-104. Muut elementit ovat itsenäisiä paketteja, jotka liitetään toisiinsa kiinteällä virtauskanavalla. Eri elementit asennetaan metalliseen koteloon, jossa on liitännät näytteenotto- ja poistolinjalle, tietoliikenneyhteyksille sekä erilaisille tehonsyöttöyksiköille.

Jokaisella mittauskennolla on oma analogiakortti, jolla sijaitsee jokaisen mittauskennon potentiostaatit ja itse diagnostiikkaan liittyvät mittaukset. Analogiakortit kytketään välttämättä mittausanturin tietokoneeseen. Lisäksi mittausanturissa on analogiakortti, joka huolehtii nesteen lämpötilan- ja virtauksen säädöstä sekä pH-mittauksesta.

Ohjelmisto jakautuu kolmeen eri osa-alueeseen: polarisatiokäyrien ajaminen, tunnistettavien ja häiriöaineiden opettaminen ja varsinainen aineiden tunnistus, kuva 5. Polarisatiokäyrien ajaminen tapahtuu antamalla mittauskennolle lähtö- ja loppupotentiaalit, muutospotentiaali ja tasoittumisaika. Nesteenä käytetään ns. tutkittavaa puhdasta nestettä, esimerkiksi puhdasta pohjavettä.

Tämän jälkeen ajaminen käynnistetään, jolloin potentiostaatille annetaan tavoitteeksi lähtöpotentiaali ja potentiostaatti ajaa referenssi- ja työelektrodin väliin halutun jännitteen syöttä-

mällä virtaa vastaelektrodin ja liuoksen kautta työelektrodille. Potentiaali pysyy tässä potentiaaliarvossa tascittumisajan, jonka jälkeen suoritetaan virranmittaus. Seuraavaksi annetaan potentiostaatille uusi tavoite, joka on muutospotentiaalia suurempi kuin edellinen tavoitearvo. Tässä arvossa jälleen potentiaali pysyy tasoittumisajan, jonka jälkeen uudelleen mitataan virta. Tällä tavoin jatketaan, kunnes saavutetaan loppupotentiaali. Näistä saaduista potentiaali- ja virta-arvoista piirretään käyrä, josta nähdään haluttu tavoitepotentiaali. Jokaiselle elektrodiparille valitaan tavoitepotentiaali ja siihen liittyvät reaktiot ja siten anturin antamat virtasignaalit ovat minimisäään.

15 Opetus- ja tunnistustilassa potentiostaatteihin asetetaan nämä tavoitepotentiaalit ja näillä tavoitepotentiaaleilla saadut anturin virtasignaalit ovat nk. anturin perustaso, johon muutoksia verrataan.

20 Opettaminen tapahtuu kierrättämällä tunnettua ainetta anturin läpi ja mittamalla tästä saadut virta-arvot. Näistä saaduista virta-arvoista muodostetaan erillisellä ohjelmalla luokkavektori. Eri aineista saadut luokkavektorit tallennetaan laitteen muistisivu ainekirjastoksi.

25 Tunnistaminen suoritetaan mittaamalla nesteestä saadut virta-arvot ja muodostamalla siitä luokkavektori. Tästä saatua luokkavektoria verrataan laitteen muistissa oleviin vektoreihin. Jos mitattu vektori on tarpeeksi lähellä jotain laitteen muistissa olevaa vektoria, niin tämä tunnistetaan täksi aineeksi.

30 Kuvan 2 mukaisesti mittausanturiin 16 kuuluu runko-osa 22 ja elektrodikansi 21. Runko-osassa 22 on tulokanava 23, joka jakaantuu sähköisesti mittauskanaviin 25, joiden päässä on poistokanavat 24, jotka yhdistetään jälleen yhteen sopivien letkuin (ei esitetty).

Elektrodikannessa 21 on teflonkerros 19, joka kiinnittää elektrodit 26, 27, 28 kanteen. Kansi 21 koostuu siten runko-osasta 20 ja teflonkerroksesta 19, jossa on mainitut elektrodit asetettuna säteittäin virtauskanavien 25 mukaisesti. Referenssielektrodi 26 on sijoitettu tulokanavan 23 kohdalle.

5 sielektrodi 26 on sijoitettu tulokanavan 23 kohdalle.

Elektrodiparien materiaalit valitaan halutun sovellusalueen mukaisesti. Oleellista on se, että kukin elektrodipari on erilainen ja mittaa omalla jännitealueellaan näytteen ominaisuuksia. Elektrodien materiaalina voivat olla esim. platina, kulta, ja lasi.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä nesteen analysoimiseksi, jossa vakiotilaan saatettu neste johdetaan eri aineista elevien polarografisten elektrodiparien (27, 28) läpi kunkin parin muodostuessa työelektrodista (27) ja vastaelektrodista (28), joiden antaman informaation perusteella tunnistetaan tutkittava neste vertaamalla mittaustulosta ennakkoon tutkittujen tunnettujen näytteiden mittaustuloksiin, tunnettu siitä, että mittaus tehdään toisistaan riippumattomasti vähintään kolmella elektrodiparilla (27, 28, 27', 28') ja sena tuloksettaa tarkennetaan. Tällöin j. j. mittaustuloksista muodostetaan mittauskäyrästä ja kullekin aineelle on tunnetun näytteen mittauksien perusteella määärätty oma tunnistejälki, jolloin mittaustuloksia verrataan eri aineiden tunnistejälkien muodostamaan tietokantaan, josta valitaan yksi tai useampi mittaustuloksia vastaava aine.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että elektrodiparit (27, 28, 27', 28') on asetettu tulokanavasta (23) säteittäisesti johdettuihin mittauskanaviin (25) ja yhteeninen referenssielektrodi (26) on sijoitettu tulokanavaan (23).

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että analysoitava neste suodatetaan, lämmitetään va-kiolämpötilaan ja mitataan sen pH ennen polarografista analysointia.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että polarografisia elektrodipareja on vähintään kuusi.

5. Mittauslaitteisto nesteen analysoimiseksi, johon laitteis-
toon kuuluvan mittauskennon läpi vakiotilaan saatettu neste
johdetaan ja jossa on useita elektrodipareja (27, 28, 27', 28')
tulokanavan (23) suhteen säteittäin kunkin parin muodostuessa
työelektrodista (27) ja vastaelektrodista (28), tunnettu siitä,
että tulokanavassa (23) on yhteeninen referenssielektrodi (26),

ja sanotut elektrodiparit (27, 28, 27', 28') on sijoitettu sinänsä tunnetulla tavalla säteittäisiin mittauskanaviin (25), jolloin kussakin mittauspiirissä on kolme elektrodia.

5 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että ainakin yhden elektrodin (27, 28) materiaali kuuluu ryhmään: platina, kulta, hopea, rauta Fe_3 , rauta Fe_2 , ruostumatonta terässä, cadmium, kupari, lasi.

10 7 Patenttivaatimuksen 5 tai 6 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että laitteiston nestevirtauspiiriin (10) voidaan sille mittauskennoa (16) suodatin (11), tutkittavan nesteen lämpötilan vakiointielimet (12, 13, 14) ja pH:n mittauselimet (15).

15 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että laitteiston nestevirtauspiiriin (10) virtausanturi (17) ja näytepumppu (18)

L-SENS1.DSF

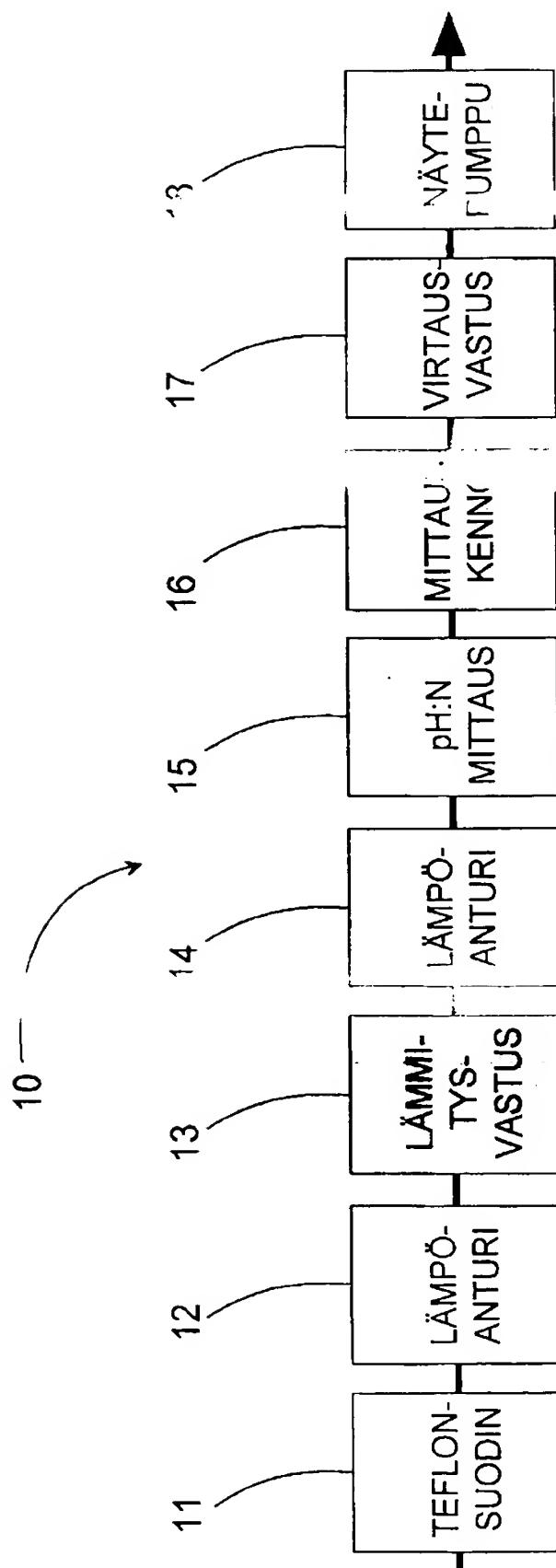


Fig. 1

L-SENS1.DSF

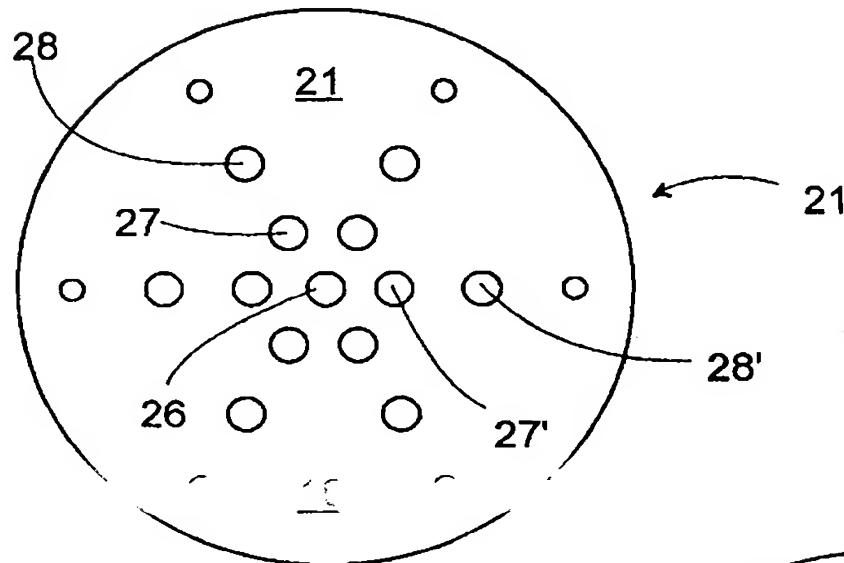
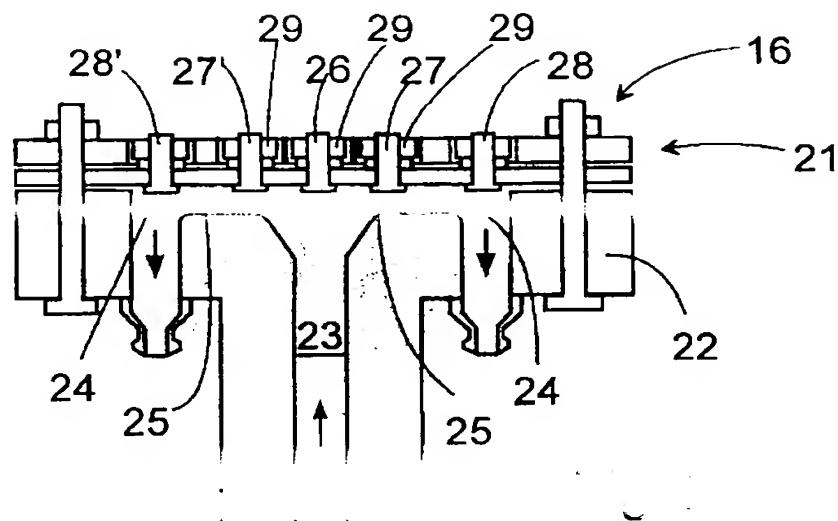


Fig. 3

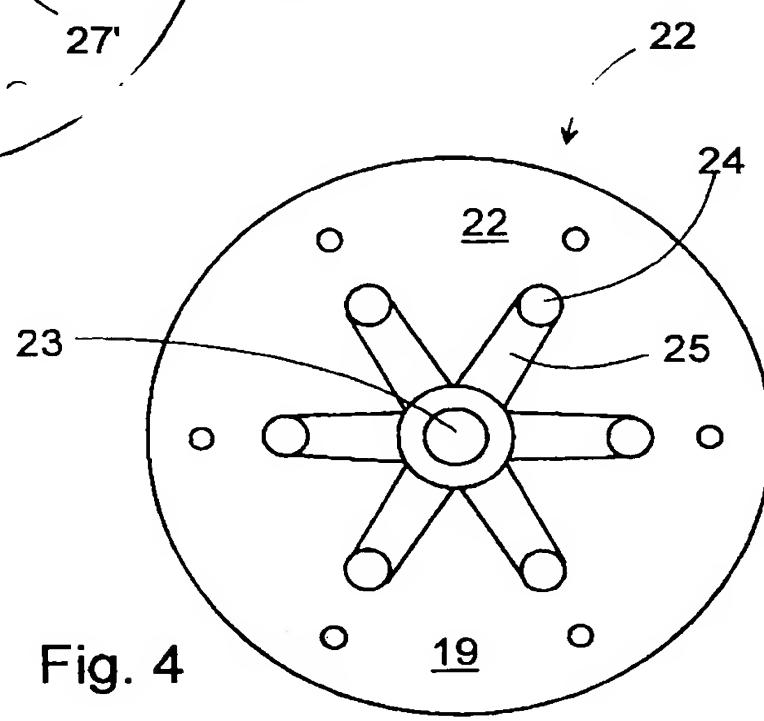


Fig. 4

F:\KUVAT\405POLA.abc

Fig. 5

